

**ANISOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND  
TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER AQUEOUS DISPERSION**

**Patent number:** JP63081104  
**Publication date:** 1988-04-12  
**Inventor:** TOOMASU YOZEFU FUORUDA; HAINTSU HOFUMAN;  
POORU SUMISU  
**Applicant:** DU PONT  
**Classification:**  
- international: C08F2/16; C08F214/26; C08L27/18; C08F14/26;  
C08F2/12; C08F214/00; C08L27/00; C08F14/00; (IPC1-  
7): C08F2/16; C08F14/26; C08F214/26; C08L27/18  
- european:  
**Application number:** JP19870140115 19870605  
**Priority number(s):** US19860871244 19860606

**Report a data error here**

Abstract not available for JP63081104

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-81104

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 F 14/26  
2/16  
214/26

識別記号

MKP  
MBF  
MKQ

庁内整理番号

7602-4J  
7224-4J  
7602-4J

⑯ 公開 昭和63年(1988)4月12日

※審査請求 未請求 発明の数 7 (全19頁)

⑰ 発明の名称 異方性液晶状のポリテトラフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレン共重合体水性分散物

⑱ 特 願 昭62-140115

⑲ 出 願 昭62(1987)6月5日

優先権主張 ⑳ 1986年6月6日㉑ 米国(US)㉒ 871244

⑳ 発 明 者 トーマス・ヨゼフ・フ ドイツ連邦共和国デイ6238ホーフハイム・ケルテンシュート  
オルダ ラーセ 11

㉑ 発 明 者 ハインツ・ホフマン ドイツ連邦共和国8580バイロイト・バルトシュタインリン  
グ 40

㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット  
ン・デ・ニモアス・ア ストリート 1007  
ンド・カンパニー

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

異方性液晶状のポリテトラフルオロエチレン及  
びテトラフルオロエチレン共重合体水性分散物

2 特許請求の範囲

1. テトラフルオロエチレン、又は50モル%  
以上のテトラフルオロエチレン及び50モル%以  
下の、それと共重合し得るモノマーの混合物を  
水性媒体中で、事実上酸素のない系で遊離基重合  
させることによる異方性、液晶状の水性分散物を  
製造する方法において、0.0001-0.1重量  
/容量%の遊離基開始剤、及び式RA:

但し Rは

1)  $Z-(CF_2)_x-(CH_2CH_2)_y$ で、

yは0又は1であり;

xは7ないし13であり;且つ

ZはH、F、Cl、又はBrであり;又は

2)  $W-CF_2CF(W)O-(CF_2CF(CF_3))$

$O)_2-CF_2CF_3$ で、

zは1ないし2であり;且つ

WはCl、又はFである;又は

3)  $Z-(CF_2)_x-(CH_2)_y$ で、

yは0、1又は2であり;

xは8ないし13であり;且つ

ZはH、F、Cl又はBrである;及び

Aは $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 又は

$-SO_3NR_2$ で、ここでは

Mは $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 又は $NH_4^+$ であ  
り;

Rは $-C_xH_{2x+1}$ であり;

xは1ないし5である、

で表される界面活性剤の存在下で、但し該活性剤  
の濃度を臨界ミセル濃度(cmc)ないし重合媒体中  
における界面活性剤の全溶解度に至る範囲とし、  
テトラフルオロエチレン又はテトラフルオロエチ  
レンと最高1モル%のそれと共重合し得るモノ  
マーの混合物を、40-150℃で、1-180  
分間、テトラフルオロエチレン又はテトラフルオ  
ロエチレン/モノマーの圧力を20-2000  
psi(138-13,800kPa)として重合させ

ることを特徴とする方法。

2. 重合時間が約1-120分、温度が60-100℃、テトラフルオロエチレンの圧力が60-600 psig (4.14-4.140 kPa)、開始剤の濃度が0.005-0.020重量/容量%であり、且つ界面活性剤の濃度がessないし約5重量/容量%に至る範囲であることを特徴とする特許請求の範囲1項記載の方法。

3. テトラフルオロエチレン/コモノマー混合物が、80モル%以上のテトラフルオロエチレン及び20モル%以下のコモノマーから成ることを特徴とする特許請求の範囲2項記載の方法。

4. 該混合物が少なくとも98モル%のテトラフルオロエチレン及び2モル%よりも多くないコモノマーから成ることを特徴とする特許請求の範囲3項記載の方法。

5. 該コモノマーが弗化ビニリデンであることを特徴とする特許請求の範囲3項記載の方法。

6. 該コモノマーがヘキサフルオロプロピレンであることを特徴とする特許請求の範囲4項記載

分散物。

13. 共重合体が80モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び20モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲12項記載の分散物。

14. 共重合体が少なくとも98モル%のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び2モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲13項記載の分散物。

15. 少なくとも二相から成り、最上相はポリテトラフルオロエチレン、及び50モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び50モル%以下のテトラフルオロエチレンと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から選ばれた重合体の棒状粒子から成る等方性水性分散物であり、残りの相の各々はポリテトラフルオロエチレン、及び50モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び50モル%以下のテトラフルオロエチレンと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から選ばれた

の方法。

7. 該コモノマーがパーフルオロプロピルビニルエーテルであることを特徴とする特許請求の範囲4項記載の方法。

8. 該コモノマーがパーフルオロブチルエチレンであることを特徴とする特許請求の範囲4項記載の方法。

9. バッチ方式で行われることを特徴とする特許請求の範囲1項記載の方法。

10. 連続方式で行われることを特徴とする特許請求の範囲1項記載の方法。

11. 特許請求の範囲1項記載の方法で製造されたことを特徴とするポリテトラフルオロエチレン又はテトラフルオロエチレン共重合体の具方性液晶状水性分散物。

12. ポリテトラフルオロエチレン又は50モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び50モル%以下のテトラフルオロエチレンと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から選ばれた重合体の具方性液晶状水性

重合体の具方性液晶状水性分散物であることを特徴とする水性分散物。

16. 各相において、重合体が80モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び20モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲15項記載の分散物。

17. 各相において、共重合体が少なくとも98モル%のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び2モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲16項記載の分散物。

18. ポリテトラフルオロエチレン、及び50モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び50モル%以下のテトラフルオロエチレンと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から選ばれた重合体の具方性液晶状水性分散物の混合物から成り、重合体の合計重量に対し水性ポリテトラフルオロエチレン分散物の最高95重量%が事実上ポリテトラフルオロエチレ

ンの球状粒子から成ることを特徴とする水性分散物。

19. 該共重合体が80モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び20モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲18項記載の分散物。

20. 該共重合体が少なくとも98モル%のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び2モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲19項記載の分散物。

21. ポリテトラフルオロエチレン、及び50モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び50モル%以下のテトラフルオロエチレンと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から選ばれた重合体の繊維を製造する方法において、ポリテトラフルオロエチレン、及び50モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び50モル%以下のテトラフルオロエチレンと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から選ばれた重合体の異方性膜

25. 該濃度が約5重量%であることを特徴とする特許請求の範囲24項記載の方法。

26. 湿式紡糸法が使用されることを特徴とする特許請求の範囲21項記載の方法。

27. 乾式ジェット湿式紡糸法が使用されることを特徴とする特許請求の範囲21項記載の方法。

28. 非焼結法によって製造され、ポリテトラフルオロエチレン、又は50モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び50モル%以下のテトラフルオロエチレンと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から成ることを特徴とする白色繊維。

29. 異方性膜品状水性分散物に、事実上ポリテトラフルオロエチレンの球状粒子から成る水性ポリテトラフルオロエチレン分散物を、重合体の合計重量に対し最高95重量%まで混合することを特徴とする特許請求の範囲21項記載の方法。

30. 混合した分散物が、事実上ポリテトラフルオロエチレンの球状粒子から成る水性ポリテトラフルオロエチレン分散物を91.5ないし95

品状水性分散物を、塩化カルシウム又はマグネシウムの希薄水溶液、1-98% $\text{H}_2\text{SO}_4$ /水、1-30% $\text{HCl}$ /水、末端-SO<sub>3</sub>基を含む界面活性剤の存在において製造された分散物に対してはエタノール、又は末端-COO基を含む界面活性剤の存在において製造された分散物に対しては $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$ の水溶液中に押し出し、そしてこのようにして製造された繊維を集積することを特徴とする方法。

22. 該共重合体が80モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び20モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲21項記載の方法。

23. 該共重合体が少なくとも98モル%のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び2モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲22項記載の方法。

24. 塩化カルシウム又は塩化マグネシウムの濃度が2-10重量%であることを特徴とする特許請求の範囲21項記載の方法。

重量%含有することを特徴とする特許請求の範囲29項記載の方法。

31. ポリテトラフルオロエチレンの事実上球状粒子から成る分散物がフルオロカーボン系界面活性剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲29項記載の方法。

32. 該界面活性剤が $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{NH}_4$ であることを特徴とする特許請求の範囲31項記載の方法。

33. 該界面活性剤が $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CO}_2\text{Na}$ であることを特徴とする特許請求の範囲31項記載の方法。

### 3 発明の詳細な説明

#### 発明の技術的背景

#### 本発明の分野

本発明は少なくとも一つの異方性膜品状相を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)及びテトラフルオロエチレン(TFE)共重合体の水性分散物に関し、且つ該異方性膜品状相から直接的に製造された白色のPTFE及びTFE繊維に関

する。

#### 本発明の背景

テトラフルオロエチレン(TFE)分散重合の際に、棒状を含む種々の粒子形態が生成することは本分野では周知されている(例えばT. シミズ[S himizu]等、コーブunシ・カコウ[Kobunshi Ka ko、1981年、30巻(10号)、473頁;ケミカル・アブストラクト[C. A. ]96(12)、86199p;1974年3月12日付けで公開特許公報昭49-27587号として発行された日本国特許出願昭-47-67565号;セグチ[Seguchi]等、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、[Journal of Polymer Science]、ポリマー・フィジックス・エディション[Polymer Physics Edition]、12巻、2567-2576頁(1974年);及び米国特許第2,599,750号;米国特許第2,559,751号;及び米国特許第2,559,752号参照のこと)が、しかし分離した異方性相の自然生成ではない。この相は、英国特許明細書第813,332号(及びそ

更に他の目的は成形構造物、例えば該方法によって製造された繊維を提供することである。これら及び他の目的は後文で明らかになるであろう。

#### 本発明の詳述

本発明は異方性、液晶状のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、及びテトラフルオロエチレン(TFE)共重合体水性分散物に関し、及びそれから直接に製造される白色繊維(重合体の)に関する。本発明の異方性液晶状分散物は、後文で詳細に開示する方法に従って製造した時に自然に生成する。本発明の異方性液晶状分散物は、後に述べる方法によって製造された全体的な分散物から成ることができ、又は部分的な分散物から成ることができ。後者の方式の水性分散物は、本発明の一部とは考えられない極めて非異方性(即ち、等方性)相、及び各々が本発明の一部と見なされる一つ又は多数の異方性相から成る。新規異方性相又は相群は重合媒体中に使用される界面活性剤の構造及びその濃度及び純度に依存し、且つ重合過程の反応時間、及びTFE共重合体の場合にはT

れと事実上等価な米国特許第2,772,444号)に開示された、ビスコース溶液へのPTFE分散物の添加、セルローズを再生させるため硫酸中での特異、次いで焼結処理を含み、黒色のPTFE繊維を生成させ、該黒色繊維を漂白、例えば高温で強酸で処理することによって白色の繊維に二次加工するような現存する方法によるよりも、一段と容易に白色のPTFE繊維を製造する潜在能力を提供する。

本発明の目的は異方性の、液晶状(liquid crystalline)のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)及びテトラフルオロエチレン(TFE)共重合体の水性分散物を製造する方法を提供することである。他の目的はPTFE又はTFE共重合体からなる成形構造物として直接二次加工できるような分散物を提供することである。もう一つの目的は凝固法によりPTFE又はTFE共重合体からなる成形構造物として直接二次加工できるような分散物を提供することである。別な目的は成形構造物への直接二次加工方法を提供することである。

FEと共重合するモノマーの構造に依存する。一つ又は多数の異方性相は本発明の方法によって製造することができ、異方性相(群)は分散物全体の容積の約5容量%ないし100容量%を構成することができる。異方性相(群)の量が分散物全容積の100%以下である時には、異方性相は組合の終了後72時間以内、しばしば4ないし72時間以内に下層として分離してくる。

本発明の異方性液晶分散物の透過電子顕微鏡写真は束状に集合している棒状のPTFE(又はTFE共重合体)が高い比率で存在していることを示している。PTFEの棒状粒子を含む分散物の生成は従来技術においても述べられているが、棒状粒子それ自体の存在は異方性液晶状分散物の自然生成の唯一の指標ではない。P. J. フローリー(Flory)、プロシーディング・オブ・ザ・ロイヤル・ソサイエティ・オブ・ロンドン(Proceedings of Royal Society of London)、A234巻、73頁(1956)の研究から周知のように、自然の異方性相の生成は棒状粒子の濃度及び

そのアスペクト比(aspect ratio)、即ち長さと直径の比の両者に決定的に依存する。異方性相は十字偏光子(crossed polarizer)を通して見た時に、複屈折によって検出することができる。テトラフルオロエチレン(TFE)の水性分散重合中に一つ又は多数の異方性相の生成を制御する總ての因子は完全には理解されていないが、ここで述べた一連の条件は少なくとも5%の異方性微晶相から成る分散物を生成する点で一致している。異方性相中に存在する自然な秩序は、白色のPTFE及びTFE共重合体繊維のようなPTFE及びTFE共重合体の成形品の直接製造に有利に用いられる。

重合の際に存在し、ここで必須である界面活性剤の構造は式RA

但し Rは

- 1)  $Z-(\text{-CF}_2\text{-})_x(\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-})_y$ で、  
yは0又は1であり;  
xは7ないし13であり;且つ  
ZはH、F、Cl、又はBrであり;又は

- 2)  $W-\text{CF}_2\text{CF}(\text{W})\text{O}-(\text{-CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O-})_z-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ で、  
zは1ないし2であり;且つ  
WはCl、又はFである;又は  
3)  $Z-(\text{-CF}_2\text{-})_x(\text{-CH}_2\text{-})_y$ で、  
yは0、1又は2であり;  
xは8ないし13であり;且つ  
ZはH、F、Cl又はBrである;及び  
Rは $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 又は  
 $-\text{SO}_2\text{NR}_2$ で、ここでは  
Mは $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 又は $\text{NH}_4^+$ であり;  
Rは $-\text{CxH}_{2x+1}$ であり;  
xは1ないし5である、

で表される。

水性重合媒体中の界面活性剤の初濃度は重要であり、少なくとも界面活性剤の臨界ミセル温度(cmc)に等しくなければならない。本文中の実施例30で、使用可能な界面活性剤の一つについて指摘されたように、界面活性剤の濃度はcmcより

も大きくなければならないことも見出されている。前記の式の記載事項内に入る他の界面活性剤についても同様な観察結果が得られている。しかし当該分野の習熟者にとっては、余分な実験を行わずとも適当な及び/又は最適な界面活性剤濃度を容易に決定することができるから、それらの実施例についてはこれ以上言及しない。

cmcは界面活性剤の構造に依存し、当該分野で公知の種々の方法で測定できる。例えばcmcは水溶液の表面張力を界面活性剤濃度に対してプロットすることによって決定することができる。曲線の傾斜に明らかな変化が起こる濃度をcmcとすることができる。本発明の界面活性剤に対する一般的なcmcの値を第1表に示す。

界面活性剤	CMC (モル/リットル)	CMC (重量/容積%)
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOLi}$	0.087	3.2
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOLi}$	0.032	1.3
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOLi}$	0.0095	0.45
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOLi}$	0.004	0.21
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOLi}$	0.031	1.4
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{NEt}_4$	0.0095	(a)
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{Li}$	0.0071	(b)
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{K}$	0.0028	(b)
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COONa}$	0.0094	(b)
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COONH}_4$	---	0.15
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$	---	0.32
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$	---	0.19

Et = エチル  
(a) = E.オリヴェラス(Oliveras), M.-T. モーレット(Marlette)及びA. M. ブラウン(Braun)  
ヘルゲン(Heilgen), アクト(Acta), 66巻, 1183頁(1983)  
(b) = H. ホフマン(Hoffmann)及びW. クルブリット(Ullrich), ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー(J. Phys. Chem., 106巻, 167頁(1977))

一般に界面活性剤の濃度が、0.01%を超えて重合媒体中における所与の界面活性剤の全溶解度に等しくなる上限まで増加するに従って異方性相の量は増大する。本文中の実施例30で、使用可能な界面活性剤の一つについて指摘されたように、異方性相の量はピークに到達し、次いで界面活性剤の濃度が更に増加すると低下することが見出された。いずれの場合でも、本発明の方法で使用される弗素化界面活性剤は幾分か高価であると思われるから、非常に高濃度の界面活性剤を使用することは経済的に有利ではない。実際には、使用される界面活性剤の量は使用される界面活性剤の量の経費と、それに伴って生成する異方性分散物の量とを勘案して決定すべきである。初期濃度は少なくとも0.01%に等しいとすることがある限り、当該分野の習熟者にとっては所望の結果を得るための最適濃度を選択することは可能である。好適な濃度は約0.01%から約5重量/容量%までの濃度範囲である。重量/容量%は界面活性剤の重量の1000倍を溶液の体積で割ったものとして定義され

するために当該分野の習熟者によって上記の制限内で変更することができる一連の条件に対し決定的な依存性を有している。

本発明の分散重合方法はTFEの圧力を20-2000 psig (138-13,800 kPa)として行われ、60-600 psig (414-4140 kPa)が好適な範囲である。一般に高い圧力を用いれば、高い分子量の重合体の生成に有利である。

重合に使用される温度は40-150℃であり、60-100℃が好適な範囲である。

本発明の分散重合工程に使用し得る開始剤はTFEの重合及びTFE共重合に普通に使用される開始剤、例えばジスクシン酸過酸化合物、及び過硫酸塩、例えば過硫酸アンモニウム、カリウム又はナトリウム塩のような遊離基開始剤を含んでいる。開始剤の濃度は0.0001ないし0.1重量/容量%であることができる。好適な範囲は0.005ないし0.020重量/容量%である。

重合媒体は水であり、重合はバッチ式又は連続

る；例えば1重量/容量%溶液は、毎 Liter 100 cc中に1 gの界面活性剤を含んでいる。

界面活性剤の純度は安定な、異方性微品分散物を得るために重要である。一般に界面活性剤の純度は95%よりも大きく、好適には99%よりも大きい必要がある。勿論過剰な不純物が存在すれば、その構造が本発明に対し必須である界面活性剤の量を減少させることになる。さらに成場合には不純物は重合に影響を与え得る。

重合時間も又最適量の異方性微品状相又は相群を製造する際に重要である。約1分ないし約120分の次元の短い重合時間で最良の結果が得られ、異方性微品状相(群)の量及び組織度合は重合時間が増加するにつれて減少する。所与の一定の重合条件に対する最適の重合時間は、一定の時間間隔毎に重合反応混合液の一部を取り出し、高分子量に存在する異方性微品状相の量を測定することによって決定できる。

上記の記載から明らかなように、本発明の異方性微品状分散物の自然生成は、所望の結果を達成

式のいずれかで行うことができる。

酸素は重合を抑制することが知られており、重合の開始前及び重合の間は事実上排除すべきである。

本発明の好適な重合体はTFEのホモポリマー、即ちPTFEである。しかし本発明の異方性分散物はTFE及びそれと共重合し得る任意のコポリマーから成ることができる。該コポリマーは例えばヘキサフルオロプロピレン、弗化ビニリデン、パーフルオロプロピルビニルエーテル及びパーフルオロアチレンを含んでいる。該共重合体は大きい分率、即ち50モル%以上、好適には80モル%以上のTFE繰り返し単位、及び少ない分率、即ち50モル%以下、好適には20モル%以下の、TFEと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成っている。実施例31-34はTFE共重合体から成る本発明の異方性分散物の具体化を示している。TFEと共重合し得る成種のコモノマーの場合は、重合繰り返し単位のコモノマー濃度は前述の量以下、恐らく2モル%又はそ

れ以下(例えば約1モル%)に制限されるべきであり、その場合にはTFE重合繰り返し単位の濃度は98モル%又はそれ以上(例えば約99モル%)となることは理解されよう。当該分野の習熟者は、本発明の異方性液晶状水性分散物を得るために、余分な実験操作を行うことなくTFEと共重合し得るモノマーの最大量を容易に確かめることができる。ここで言う好適な共重合体は20モル%以下の弗化ビニリデン繰り返し単位から成るTFE/弗化ビニリデン共重合体及び2モル%より多くないヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロプロピルビニルエーテル又はパーフルオロブチルエーテルのモノマー繰り返し単位から成るTFE共重合体を含むものである。

重合の間に重合体の棒状粒子が生成する。これらは束状に集合して本発明の異方性液晶状分散物を形成する。本発明の異方性液晶状PTFE相の透過電子顕微鏡写真(第1図)は長い棒状物の存在と高度の秩序性を示している。棒の長さは反応時間が長くなる程減少し、第2、3及び4図に示す

場を取り去った後の緩和時間は約10分であることが認められた。本発明の方法によって得られる上方相は分散物の全容積に対し、0%以上から100%以下までを構成し、下相は100%以下から0%以上を構成する。

本発明の他の具体化においては、単一相の、異方性液晶状分散物の製造が実施例18-24に呈示されている。十字偏光子の間で分散物を検査すると、それは実施例18の生成物を第11図に示すように複屈折性であることが明示される。単一の棒状PTFE粒子の電子線回折図形は重合体鎖が棒と同じ方向に配列していることを示す。これは又高分解能透過電子顕微鏡によっても見ることができる。

白色のPTFE又はTFE共重合体繊維は、塩化カルシウム又はマグネシウムの希薄水溶液、1-98% $H_2SO_4$ /水、1-30% $HCl$ /水、氷塩- $SO_2$ 基を含む界面活性剤の存在において製造された分散物に対してはエタノール、又は氷塩- $CO_2$ 基を含む界面活性剤の存在において

ような棒状PTFE粒子の組織化の成合も同様に減少する。第1図ないし4図は夫々実施例1、3、4及び5において、反応時間を1、30、60及び180分として生成した棒状粒子の電子顕微鏡写真を示す図である。

単一棒状のPTFE粒子の電子線回折図形は重合体鎖が棒と同じ方向に配列していることを示し、第5図に図示する通りである。反応時間が長くなると棒の長さが減少することと一致して、異方性液晶相の領域の寸法も又、反応時間を5、30、60及び180分として(実施例2ないし5)本発明の方法を実行して製造された相を、100倍の偏光顕微鏡で観察した結果を図示する第6ないし9図に示すように減少している。

本文の実施例1-17は多相分散物が製造される本発明の具体化を表すものである。該分散物の上層も又棒状粒子を含んでいる。しかし異方性液晶状の下相と対照的に、上層の棒状粒子は等方的に分布している。しかしそれらは磁場において配列することができ、非常に強い複屈折を示す。磁

製造された分散物に対しては $C_{10}H_{19}N(CH_3)_3^+ Br^-$ の希薄、例えば2重量%の水溶液というような凝固剤に、異方性液晶分散物を添加することにより容易に結晶することができる。得られる繊維は配向された繊維が製造されたことを指示する極めて強い光学的複屈折を示す。これは例えば第10図に図示するように繊維のX線測定からも認めることができる。

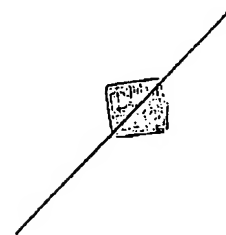
上記の記載から明らかなように、ここで本発明によって製造された異方性液晶状分散物は、白色のPTFE又はTFE共重合体繊維を製造する方法、即ち、焼結方法、黒色PTFE繊維の中間的形成及び脱色を必要とする従来法と異なる別法を提供する。このような従来法で製造された繊維は市販され入手できる。

ここで本発明の方法により製造された繊維の性質は、重合体の分子量、使用された凝固剤、結晶速度(凝固剤中への)及び繊維に与えられた熱処理を含むが、必ずしも限定されない各種の因子に依存している。一般に繊維の望ましい性質の大部分



は重合体の分子量の増加と繊維の熱処理によって増大される。溶解液が凝固剤として用いられた時には、塩を十分に繊維から洗い去らなければ、繊維の性質は低下する可能性がある。第2表に市販の入手し得る自然(黒色)及び漂白(白色)PTFE繊維の物理的性質が示されている。ここで本発明の方法によって提供することができる白色配向繊維に典型的である物性データが比較のために同表に含まれている。表示のデータは上述の界面活性剤(3)を用いる本発明の方法、即ち単一相の、異方性液晶状分散物を与える具体化によって製造された異方性液晶状分散物から製造された繊維について得られたものである。かような液晶状分散物から製造された繊維の性質及び多相分散物の異方性液晶状相から製造された繊維の性質は事実上同一である。表中には、強度(T)及びモジュラス(M)はg/デニールで表され、伸び(E)は%で表されている。強度及びモジュラスは破断時のデニールを用いて計算されている。熱処理は370℃で約60秒間であり、熱処理の間、元の長さを

保つように370℃で延伸された。更に第2表のデータ及びデータを求める方法に関して言えば、デニールは繊維900ノートル当たりの繊維のg数として定義されているから、繊維が延伸される時にはデニールは減少する。強度及びモジュラスはデニールが減少するにつれて増大するから、本発明の繊維はデニール7においてより高い強度及びモジュラスを呈することになる。



市 販 入 手 可 能	第 2 表		デニール	E	M	T
	自然	漂白				
市 販	2.1	0.9	7	20	1.3	0.01
入 手			7	150	<1	0.6*
可 能						0.8
	0.01	0.2	150	50	0.2	0.01
	0.6*	0.1	500	650	0.1	0.6*
	0.8	5	80	35	5	0.8
	0.01	0.2				
	0.6*	0.1				
	0.8	5				

\* 元の応力、即ち延伸前の繊維の応力  
\* 一定の長さを保持しつつ熱処理

白色PTFE及びTFE共重合体繊維はPTFE又はTFE共重合体の棒状粒子の異方性液晶状水性分散物(本発明の分散物)及び事実上PTFEの球状粒子から成る市販の水性PTFE分散物の混合物から成る水性分散物から製造できる。繊維に要求される性質によっては、該混合物は重合体の合計重量に対し最高95重量%の市販の水性分散物から成ることができる。この態様は実施例44及び45に示されている。

異方性液晶状水性分散物の繊維への直接転換について上記に詳述したが、分散物をこのような用途に限定するとか、或いは直接転換を行うと記載された方法に限定する意図はない。当該分野の習熟者は該分散物から製造できる他の成形製造物を容易に想起するであろう。又更に直接転換を行う為の上記の凝固法以外の方法を方法を想起するであろう。

本発明を実施例によってさらに詳述するが、本発明は下記実施例によって限定されるものではない。繊維の温度は摂氏で示されている。

## 実施例 1-5

界面活性剤として $C_{12}F_{27}COONH_4$ を用いる、PTFE分散物の相分離を経る異方性PTFE分散物の製造法

機械的撹拌機を備えた400 mlのガラス製反応容器に、2 gのパーフルオロデカン酸アンモニウム、200 mlの水及び12 mgの $K_2S_2O_8$ 開始剤を投入した。容器を油真空ポンプで真空に引き、反応器中に窒素を入れ、そして溶液を約5分間撹拌した。脱気操作を全部で3回繰り返した。連続的に脱気している途中、反応器に窒素が充填している間に、TFE管路から空気を無くするために反応器中に少量のTFEを放出した(脱気法の一部としてではなく)。最終的に真空とした後、撹拌速度を1000 rpmに増加させ、容器をTFEで50 psig (34.5 kPa)まで加圧した。TFEの供給を停止し、反応容器を水浴(84°)の中に入れた。内容物の温度が上昇し始め、内部圧が増大した。重合が開始(内部圧の減少で示される)した時、TFEの供給を再開し、60 psig

(41.4 kPa)の一定圧力に保持した。内部温度が77°に達した時に、タイマーを起動した。重合は第3表に示したように特定の時間の間継続した。

重合後室温に約4時間放置すると、分散物は相分離を呈した。十字偏光子の間で両相を観察すると、上相(容積の90-95%)は放置しても複屈折性でない(即ち、等方性であった)が、分散物を撹拌した時に、撹拌が粒子の配列を起こさせて複屈折性となった。この配列(配向)は前述のように磁場によっても生じることがある。下相(容積の5-10%)は分散物を静置した時も、撹拌した時と同様に複屈折性であった。データは第3表に示され、最後の二つの欄は全体の分散物( $C_T$ )及び下相(異方性相)( $C_L$ )の重合体の濃度を、それぞれ重量%で示してある。

実施番号	反応時間 (分)	重合体 ( $C_T$ )	重合体 ( $C_L$ )
1	1	1.65	3.30
2	5	2.70	6.00
3	30	6.41	10.50
4	60	9.10	—
5	180	13.20	—

各5件の実施例の場合のPTFEの分子量( $M_w$ )は、T. サワ(Sawa)、M. タケキサ(Takekisa)及びS. ノチ(Mechi)によりジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス(J. Applied Polymer Science)、17巻、3252頁(1973年)に記載された示差走査熱量計(DSC)により測定したところ、25,000であった。一層高い分子量を持った重合体はTFEの圧力を高め、開始剤濃度を減少させることによって製造される。

## 実施例 6-10

各種の界面活性剤を用いる、PTFE分散物の相分離を経る異方性PTFE分散物の製造法

第4表に示すように、各種の界面活性剤及び各種濃度の界面活性剤を用いて実施例1-5を繰り返した。各場合とも異方性相の生成を伴う相分離が観察された。得られた結果は全分散物中における重量%で表した重合体の濃度を含めて第4表に示されている。

実施番号	界面活性剤	重量/容積% 界面活性剤	反応時間 (分)	重合体 C <sub>T</sub>
6	C <sub>6</sub> F <sub>11</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	1	1.1%
7	C <sub>6</sub> F <sub>11</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	30	1.6%
8	C <sub>6</sub> F <sub>11</sub> COOK	1	30	7.9%
9	C <sub>6</sub> F <sub>11</sub> COONH <sub>4</sub>	2	10	1.6%
10	C <sub>6</sub> F <sub>11</sub> COONH <sub>4</sub>	3	40	12.2%

繊維が製造された。

#### 実施例 12

C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COONaを界面活性剤として用いるPTFE分散物の相分離を経る異方性PTFE分散物の製造法

2 gのC<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COONaを界面活性剤として用いて実施例11を繰り返して行った。重合後室温で一晩(約14時間)放置すると、分散物は相分離を示した。下相(異方性相)は全容積の約5%を占めていた。

異方性相を注射器によって5%CaCl<sub>2</sub>及び5%MgCl<sub>2</sub>水溶液に添加すると、異方性相から良好な繊維が製造された。

#### 実施例 13

C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOKを界面活性剤として用いるPTFE分散物の相分離を経る異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤として2 gのC<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COOKを用い、開始剤として1 mgのK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を用いて実施例11の方法を繰り返して行った。重合後相全体

#### 実施例 11

F-(-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-)n-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Kを界面活性剤として用いるPTFE分散物の相分離を経る

#### 異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤としてC<sub>6</sub>F<sub>11</sub>COONH<sub>4</sub>の代わりに4 gのF-(-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-)n-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Kを用いて実施例1-5の方法を繰り返して行った。この実験において用いられた界面活性剤混合物の組成は下記の通りであり、重量%で表してある:

n = 2 : 2%

n = 3 : 36%

n = 4 : 32%

n = 5 : 19%

n = 6 : 11%

重合時間は30分であった。重合後室温に約12時間放置すると、分散物は相分離を呈した。下相(異方性相)は全容積の約7%を構成していた。異方性相を注射器によって5%CaCl<sub>2</sub>及び5%MgCl<sub>2</sub>水溶液に添加すると異方性相から良好な

が約4時間の間複屈折性であった;12時間後に相分離が生じた。下相(異方性相)は全容積の約80%を占めていた。上相は複屈折性ではなかった。

下相を用い、本文に記載されたようにして繊維の紡糸が可能であった。

短時間浸漬すると相全体が複屈折性となり、相全体から繊維を製造することができた。室温に72時間放置後、下相(異方性相)は全体の容積の20%となった。

#### 実施例 14

界面活性剤として2 gのH-(-CF<sub>2</sub>-)-<sub>n</sub>-COONH<sub>4</sub>を用いて実施例13を繰り返して行った。重合後室温で一晩(約14時間)放置すると分散物は相分離を示した。下相(異方性相)は相全体の約15%を占めていた。

#### 実施例 15

C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>O(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>COONaを界面活性剤として用いるPTFE分散物の相分離を経る異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤として2 g の  $C_2F_5O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONa$  及び開始剤として1 mg の  $K_2S_2O_8$  を用いて実施例1-5の方法を繰り返して行った。重合時間は6.0分であった。重合後相全体が異方性であった。分散物を一晩放置すると相分離を示した。下相(異方性相)は容積全体の約15%を占めた。

#### 実施例 16

$ClCF_2C(Cl)(F)OCF_2CF_2(CF_2O)_2CF_2COONa$  を界面活性剤として用いるPTFE分散物の相分離を経る異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤として2 g の  $ClCF_2C(Cl)(F)OCF_2CF_2(CF_2O)_2CF_2COONa$  を用いて実施例1-5の方法を繰り返して行った。重合時間は2.5分であった。分散物を一晩放置すると相分離を示した。下相(異方性相)は容積全体の約80%を占めた。

#### 実施例 17

$C_2F_5COONH_4$  を界面活性剤として用いるP

始剤を装入した。容器を抽真空ポンプで真空に引き、反応器中に窒素を入れ、そして溶液を約5分間撹拌した。脱気操作を全部で3回繰り返した。連続的に脱気している途中の、反応器に窒素が充填している間に、TFE管路から空気を無くするために反応器中に少量のTFEを放出した。最終的に真空とした後、撹拌速度を1000rpmに増加させ、容器をTFEで50psig(345kPa)まで加圧した。TFEの供給を停止し、反応容器を水槽(84°)中に入れた。内容物の温度が上昇し始め、内部圧が増大した。重合が開始(内部圧の減少で示される)した時、TFEの供給を再開し、60psig(414kPa)の一定圧力に保持した。内部温度が77°に達した時に、タイマーを起動した。重合は第5表に示したように特定の時間の間継続した。該表の最後の欄は分散物中の重量%で表した重合体の濃度を示す。

重合後、分散物全体は異方性挙動を示した。十子偏光子の間で分散物を分析した結果、複屈折性であることが示された。これは実施例19の重合

TFE分散物の相分離を経る異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤として8 g (3%)の  $C_2F_5COONH_4$  及び開始剤として1 mg の  $K_2S_2O_8$  を用いて実施例1-5の方法を繰り返して行った。重合時間は6.0分であった。重合後一晩(約12時間)放置するとPTFE分散物は相分離を示した。下相(異方性相)は容積全体の約25%を占めた。

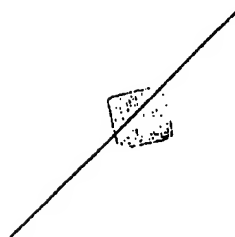
上記の実験を僅か3 g (1.5%)の  $C_2F_5COONH_4$  を用いて繰り返して行った。一晩放置しても相分離は起こらず、分散物は剪断力に誘発された複屈折性を示すに止まった。分散物から繊維を紡糸(HCl/水中に押し出すことによって)することはできなかった。

#### 実施例 18-20

$C_2F_5SO_3K$  を界面活性剤として用いる異方性PTFE分散物の製造法

機械的撹拌機を備えた400 ml のガラス製反応容器に、2 g の  $C_2F_5SO_3K$  (1重量/容量%)、200 ml の水及び10 mg の  $K_2S_2O_8$  開

体に対し第11図に図示されている。



実施例番号	界面活性剤 (重量/容量%)	反応時間 (分)	重合体濃度 (%)
18	1	30	2.03
19	1	60	3.60
20	1	120	6.50

実施例番号	界面活性剤 (重量/容量%)	反応時間 (分)	重合体濃度 (%)
21	1	15	1.61
22	1	30	2.80
23	1	60	3.10

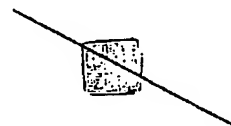
# 特開昭63-81104 (12)

界面活性剤の濃度を1g(0.5重量/容量%)とした以外は実施例18を繰り返して行った。得られた分散物は界面活性剤の量が不充分であることを示し、等方性であった。

## 実施例 21-24

C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOKを界面活性剤として用いる異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤としてC<sub>6</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOKを1及び3重量/容量%用いて、実施例18-20を繰り返して行った。第6表は結果を総括したもので、最後の欄は分散物中の重合体の濃度を重量%で示している。



重合後分散物全体が異方性的挙動を示した。十字偏光子の間で分散物を分析した結果、複屈折性であることが示された。

## 実施例 25

C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COONaを界面活性剤として用いる異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤としてC<sub>6</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COONaを1重量/容量%の濃度で用い、及び開始剤として1mgのK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を用いて実施例18-20を繰り返して行った。分散物中における重合体の濃度は2.31%であった。相分離は起こらず、分散物は異方性であった。

## 実施例 26

C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>を界面活性剤として用いる異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤としてC<sub>6</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>を用いて実施例25を繰り返した。分散物中の重合体の濃度は5.02%であった。72時間後相分離は起こらなかった。分散物は異方性であった。

実施例 27

$C_2F_5CH_2CH_2COOLi$ を界面活性剤として用いる異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤として $C_2F_5CH_2CH_2COOLi$ を用いて実施例25を繰り返した。分散物中の重合体の濃度は2.6%であった。分散物は異方性であった。

実施例 28

$C_2F_5CH_2CH_2COOLi$ を界面活性剤として用いる異方性PTFE分散物の製造法

10 mgの $K_2S_2O_8$ を開始剤として用いて実施例27を繰り返して行った。分散物中の重合体の濃度は4.35%であった。分散物は異方性であった。

実施例 29

界面活性剤濃度を2%とし、反応時間を90分とし、且つ $K_2S_2O_8$ の量を1 mgとした以外は実施例24を繰り返して行った。重合後、分散物全体が異方性的挙動を示し、複屈折性であった。分散物中のPTFEの濃度は約6.6%であり、重

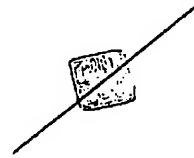
合体の収量は約13.1 gで、分子量は $1.71 \times 10^5$ であった。

実施例 30

異なった界面活性剤濃度でのTFEの重合

本実施例は重合の際に存在する界面活性剤の量が変わった時に、生成する異方性相の量(二相分散物中の)の変化を示すものである。

重合条件:60 psi 及び80°におけるTFEの重合;200 mlの水;10 mgの $K_2S_2O_8$ 開始剤;40-50分の反応時間。結果は第7表に示されており、その第三欄は界面活性剤の濃度对该界面活性剤のcmcの比率を示す。



三種の異なったパーフルオロアルカン酸リチウムの場合、初期界面活性剤濃度がcmc以下の重合では異方性相を与えないに對し、cmc以上で行なわれた重合は一致して異方性相を与えることが第7表において注目される。又cmcで $C_2F_5COOLi$ を使用しても異方性相を与えないことが注目される。更に、異方性相の量は界面活性剤濃度がcmc以上に増大するにつれて増加する傾向があるが、例外として0.2モル/lの濃度の $C_2F_5COOLi$ の場合は、0.14モル/lの濃度の場合よりも異方性相の生成が少ない。

実施例 31

ヒーター、攪拌機及びガス導入管を備えた少量のステンレス鋼の重合反応器から痕跡量の酸素を繰て除くために窒素でバージした。反応器に200 gの水、4 gの $C_2F_5COONH_4$ (2%)、10 mgの $K_2S_2O_8$ 及び1.5 gのパーフルオロプロピルビニルエーテルを装入した。内容物を48°に加熱し、テトラフルオロエチレンを添加して圧力を6963 KPaに増大した。攪拌機を

第 7 表	モル/リットル	濃度/CMC	異方性相の収量%
$C_2F_5COOLi$	0.057	0.66	0
	0.095	1.1	4.5
	0.14	1.6	27.6
$C_2F_5COOLi$	0.2	2.3	14.6
	0.017	0.52	0
	0.033	1.05	<1
$C_2F_5COOLi$	0.065	2.10	16.6
	0.096	1.0	0
	0.02	2.1	4
$C_2F_5COOLi$	0.04	4.1	15.4
	0.059	6.2	36.9

1000 rpmに設定し、内容物を15分間80°に加熱し、次いで室温まで放冷した。

21.33%のPTFEを含む乳濁液全体は異方性であった。電子顕微鏡により乳濁液を試験した結果、約等量の棒状及び球状物の存在が示された。重合体の赤外スペクトルは、共重合体中に1%のパーフルオロビニルエーテル重合体繰り返し単位の存在を示した。

異方性の乳濁液を5%の塩化カルシウム水溶液又は3%の塩酸水溶液中に押し出すことにより直接に繊維がつくられた。繊維は極めて複屈折性であった。

### 実施例 3.2

ヒーター、攪拌機及びガス導入管を備えた少容量のステンレス鋼の重合反応器から痕跡量の酸素を除去するために窒素でバージした。反応器に200gの水、2gの $C_2F_4$ 、 $CH_2CH_2COONH_4$  (1%)、1mgの $K_2S_2O_8$ 及び5gのパーフルオロプロピルビニルエーテルを投入した。内容物を55°に加熱し、テトラフルオロエチレ

ンで室温まで放冷した。

乳濁液全体は異方性であった。共重合体の収量は25.1gであった。共重合体は2%のパーフルオロプロピルエチレン重合体繰り返し単位を含んでいた。

繊維の紡糸(本文の別な箇所に記載された凝固剤中に)は乳濁液全体について可能であった。こうして得られた繊維の性質は下記に示されている。

繊維    デニール    モジュラス    強力    伸び

焼結 \* 2190    1.0    0.08    492

焼結 \*    500    2.3    0.54    43

\*一定の長さに保ちながら370°において

### 実施例 3.4

機械的攪拌機を備えた400 mlのガラス製の反応容器に2gの $C_2F_4$ 、 $COONH_4$ 、200 mlの水及び1mgの $K_2S_2O_8$ を投入した。反応容器を油真空ポンプで真空に引き、反応器中に窒

素を添加して圧力を6915 KPaに増大した。

攪拌機を1000 rpmに設定し、内容物を60分間80°に加熱し、次いで室温まで放冷した。溶液は相分離を呈した。下の異方性相(全溶液の約80%)は複屈折性であった。上の等方性相は剪断力誘導によってのみ複屈折を示した。

電子顕微鏡により得られた二種のコポリマーの共重合体を試験した結果、棒の長さは0.2ないし2  $\mu$ mであることが示された。共重合体は又幾分球状粒子を含んでいた。

### 実施例 3.3

ヒーター、攪拌機及びガス導入管を備えた少容量のステンレス鋼の重合反応器から痕跡量の酸素を除去するために窒素でバージした。反応器に200gの水、4gの $C_2F_4$ 、 $COONH_4$  (2%)、10mgの $K_2S_2O_8$ 及び0.5gのパーフルオロプロピルエチレンを投入した。内容物を60°に加熱し、テトラフルオロエチレンを添加して圧力を6915 KPaに増大した。攪拌機を1000 rpmに設定し、内容物を30分間80°に加熱し、

窒素を入れ、そして溶液を約5分間攪拌した。脱気操作を3回繰り返した。連続的に脱気している途中の、反応器に窒素が充填している間に、TFE管路から空気を無くするために反応器中に少量のTFEを放出した。最終的に真空にした後攪拌速度を1000 rpmに増速し、5%の弗素化ビニリデン及び95%のテトラフルオロエチレンから成る混合ガスで容器を345 KPaに加圧した。気体の供給を停止し、反応容器を84°の水浴中に入れた。内容物の温度が上昇し内部圧が増加した。重合が開始(内部圧の減少で示される)した時、モノマーの混合ガスの供給を再開し、414 kPaの一定圧力に保持した。内容物を60分間80°に加熱し、次いで室温まで放冷した。一晩放置した溶液は相分離を呈した。下の異方性相(45%)は複屈折性であった。共重合体の収量は9.4gであった。赤外分光法によって共重合体を試験した結果、11.6%の弗素化ビニリデン重合体繰り返し単位の存在が示された。3%のHCl中に押し出すことによって、下相から繊維の紡糸は容

易に可能であった。

#### 実施例 3.5-3.7

##### 実施例 1-3 の異方性相から繊維の製造法

実施例 1-3 の異方性相を用いて、これらの各相を注射器によって 5% の  $\text{CaCl}_2$  水溶液及び 5% の  $\text{MgCl}_2$  水溶液中に添加することによって PTFE 繊維を製造した。塩を除去するために得られた繊維を適当に洗浄することができる。各場合において、生成した繊維は配向された繊維が得られたことを示す非常に強い光学的複屈折を呈した。実施例 2 の異方性相から製造された繊維は下記の性質を示した：モジュラス(M)、0.01 g/デニール；強力(T)、0.001 g/デニール；破断時の伸び(E)、19%。

#### 実施例 3.8-4.2

##### 実施例 6-10 の異方性相から繊維の製造法

実施例 6-10 からの異方性相を注射器によって 5%  $\text{CaCl}_2$  水溶液に添加した以外は、実施例 3.5-3.7 に記載されたようにして配向した PTFE 繊維を製造した。

実施例 2.4 の分散物から製造された紡糸したままの繊維の機械的性質を、インストロン(Iatron)引張り試験機を用いて室温で測定した。初期試料長さは 10 mm であり、クロスヘッド速度は 1.27 mm/分であった。モジュラス(M)は 1.3 g/デニール；強力(T)は 0.02 g/デニール；及び破断時の伸び(E)は 2% であった。光学顕微鏡写真(第 2 図)及び X 線回折図形は繊維の方向に PTFE 分子が良好に配列していることを示した。紡糸したままの繊維の熱つかを引き続き 370° で 1 分間加熱した。これらの繊維の機械的：M、5.2 g/デニール；T、0.13 g/デニール；及び E、35% であった。

#### 実施例 4.4

市販により入手できる(E. I. デュポン・デ・ネモアス・アンド・カンパニー[du Pont de Nemours and Company]製)の PTFE 乳剤(43.7%の球状粒子)、25 ml、及び本文に記載された方法に従って製造された 25 ml の異方性 PTFE 乳剤(4.7%の棒状粒子)を 50°

実施例 1.8-2.4 の異方性 PTFE 分散物から繊維の製造法

下記の方法によって異方性 PTFE 分散物から配向した PTFE 繊維が容易に得られる。分散物をピストン駆動式実験室用紡糸装置中に導入し、ノズル(直径 0.5 mm)を経て凝固浴中に押し込む。湿式紡糸(浴の表面より下に流動分散物を導入する)及び乾式ジェット湿式紡糸[dry-jet wet-spinning](又は“エアギャップ紡糸[air-gap spinning]”と称する)技術がうまく使用できるが、後者が好適である。一般にはエアギャップは 1-5 mm の範囲である。繊維は、5 重量%の  $\text{CaCl}_2$  水溶液(実施例 2.3 及び 2.4)；1-98%の硫酸/水(実施例 2.1-2.4)；1-30% HCl/水(実施例 4-7)；及びエタノール(実施例 1.8-2.0)を含む浴(長さ 100 cm)中で凝固される。巻き上げ速度は一般に、紡糸延伸なしで 20 mm/分であった。それ以上の処理を加えることなく凝集性の繊維が得られた。

で混合した。混合物は重合体の合計量に対し 9.5 重量%の棒状粒子を含んでいた。混合物から 3% HCl 中で凝集性の繊維が紡糸された(エアギャップ紡糸)。繊維は 25 ノートル/分の速度で連続方式で延伸することができた。繊維の性質は下記に表示されている。繊維 1 は 370° で焼結され、繊維 2 は一定の長さに保ちながら 370° で焼結された。

繊維	強力 (g/den)	伸び (%)	モジュラス (g/den)	デニール (den)
1	0.13	492	0.70	1150
2	0.43	28	1.50	292

#### 実施例 4.5

20 ml の市販の PTFE 乳剤及び 10 ml の異方性乳剤を用いて実施例 4.4 の方法を繰り返した。混合物は重合体の合計量に対して 5 重量%の棒状粒子を含んでいた。繊維の性質は下記に表示されてある。繊維 3 は 370° で焼結され、繊維 4 は一定の長さに保ちながら 370° で焼結された。

強力 伸び モジュラス デニール



繊維	(g/den)	(%)	(g/den)	(den)
3	0.08	592	—	1890
4	0.78	18	4.90	395

実施例44及び45の混合分散物の製造に際して、ゲルの生成が最初に観察された。この問題は混合を50°で行うことにより、又は通常使用されるフルオロカーボン系界面活性剤、例えばC<sub>17</sub>F<sub>13</sub>CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>又はC<sub>17</sub>H<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>N<sub>4</sub>を添加することによって回避することができた。

#### 本発明を実行する際の最善の方式

本発明の実行に際して現在意図されている最善の方式は、本明細書で述べた詳細な説明によって提示されている。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図ないし第4図は反応時間を夫々1、30、60及び180分として行なわれた本発明の方法によって製造された棒状PTFE粒子の透過電子顕微鏡写真である。第5図は本発明の方法によって製造され、室温で記録された棒状PTFE粒子の電子線回折図形である。第6図ないし第9図は

夫々5、30、60及び180分の反応時間を用いて本発明の方法で製造され、100倍の偏光顕微鏡によって観察された異方性相を示す図面である。第10図は本発明の方法によって製造された配向されたPTFE繊維のX線回折図である。第11図は反応時間60分で行なわれた本発明の方法によって製造されたPTFE分散物の十字偏光子の間で観察された写真である。第12図は本発明の方法を使用することにより製造された配向されたPTFE繊維の偏光顕微鏡写真である。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモ  
アス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平 吉



ほか1紙

図面の簡潔な説明(内容に変更なし)

FIG.1

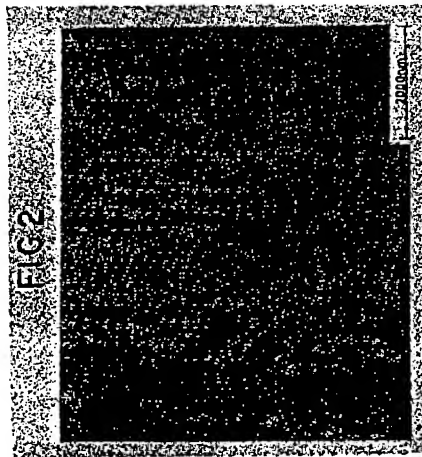


FIG.3

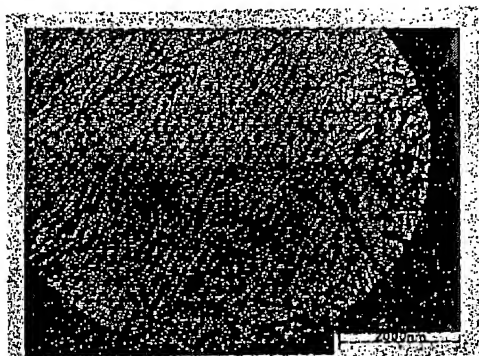


FIG.4



FIG.5

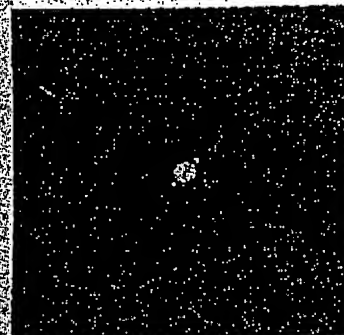


FIG.6



FIG.7

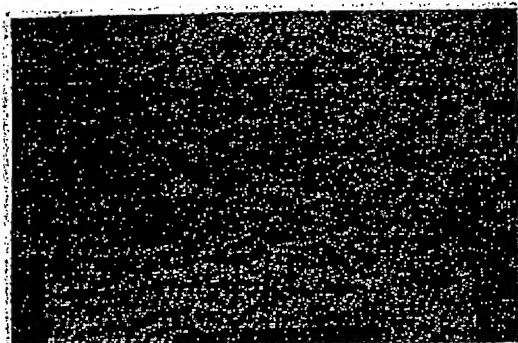


FIG.8

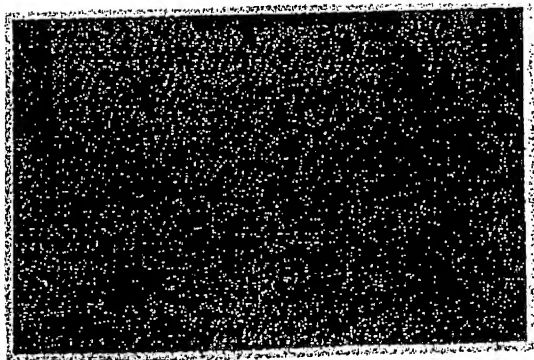


FIG.9

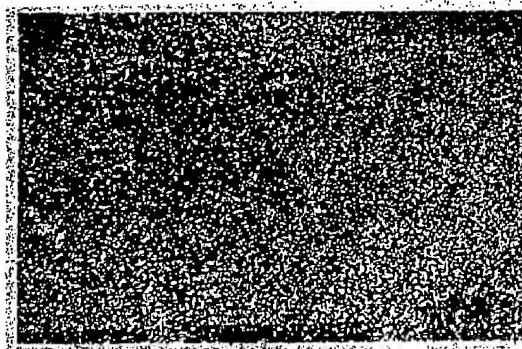


FIG.10



FIG.11

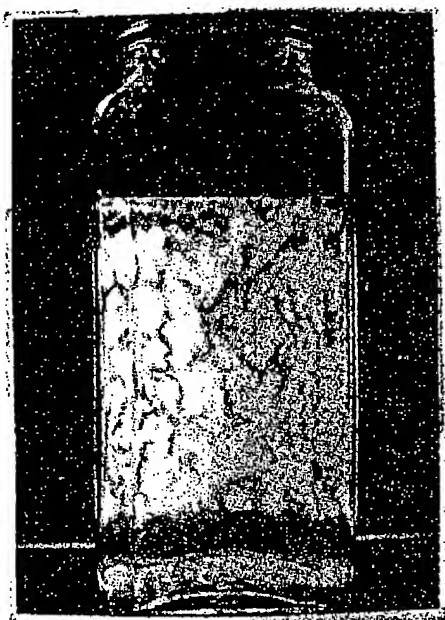
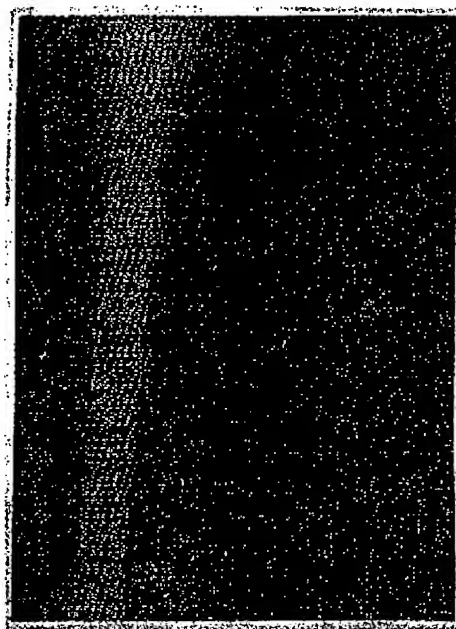


FIG.12



第1頁の続き

⑨Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

C 08 L 27/18

L G J

7445-4J

優先権主張 ⑩1987年1月30日⑩米国(U S)⑩008913

⑪発明者 ポール・スミス アメリカ合衆国カリフォルニア州サンタバーバラ・アバートメントデイ・チャバラストリート 1621

手続補正 (方式)

昭和62年8月10日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第140115号

2. 発明の名称

異方性液晶状のポリテトラフルオロエチレン及び  
テトラフルオロエチレン共重合体水性分散物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 イー・アイ・デエボン・デ・ニモアス・  
アンド・カンパニー

4. 代理人 〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自販車会館

氏名(8078)弁護士 小田島 平吉

外1名

電話 585-2256



5. 補正命令の日付 なし

6. 補正の対象

図面

~~特許の権利出願人の署名及びその印~~

7. 補正の内容

別紙の通り。図面の浄書(内容に変更なし)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**